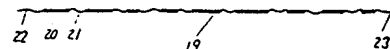
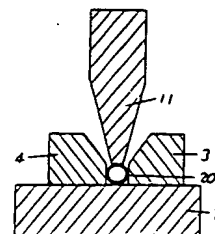


(54) MANUFACTURE OF LENGTHY FILAMENT COIL

- (11) 1-120757 (A) (43) 12.5.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-277662 (22) 2.11.1987
 (71) MATSUSHITA ELECTRON CORP (72) SHINOBU FURUTA(2)
 (51) Int. Cl. H01K3/02, H05B3/44

PURPOSE: To prevent the deformation and obtain the excellent linearity of a filament coil by electrically heating and processing the coil section of the lengthy filament coil while pressing it from four sides.

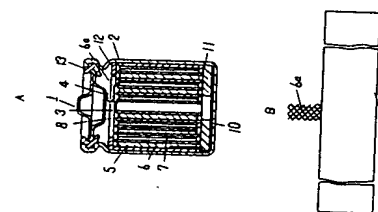
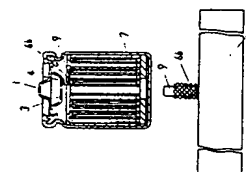
CONSTITUTION: A tungsten wire is wound on a brass core wire so that a coil section 20 and a space section 21 are located in turn, the tungsten wire with brass core is heated and processed then cut to the preset length, and the brass core wire is removed to obtain a lengthy filament coil 19. The coil section 20 of the lengthy filament coil 19 is directly heated electrically to the temperature of about 1500~1700°C in the inert gas atmosphere while being pressed from four sides: up and down sides and right and left sides, to form the lengthy filament coil 19. The linearity of the lengthy filament coil is thereby improved, and the dispersion of the whole length can be decreased.

**(54) CYLINDRICAL ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY**

- (11) 1-120758 (A) (43) 12.5.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-277645 (22) 2.11.1987
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) KUNIO TSURUTA(3)
 (51) Int. Cl. H01M2/22, H01M2/26, H01M6/16

PURPOSE: To maintain good electrical contact even when vibration is applied by welding the end, which is located on the positive terminal plate side and exposed from a power generating element group, of a metallic current collecting net or a positive current collector welded to the exposed part of the current collecting net to a positive terminal plate.

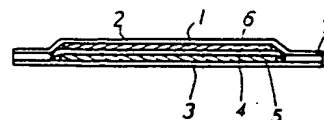
CONSTITUTION: At least a part of the end, located on the positive terminal plate 4 side, of a metallic current collecting net 6 which is a support of a positive active material 7 is exposed from a power generating element group 3, and the exposed end 6a of the current collecting net 6 is welded to the positive terminal plate 4. Or at least a part of the end, located on the positive terminal plate 4 side, of a metallic current collecting net 6b of the positive active material 7 is exposed from the sheet-like positive active material 7, and a ribbon-like positive current collector 9 is welded to the exposed part 6b, and the positive current collector 9 or a part of the positive current collector 9 and the positive current collecting net are exposed from the power generating element group 3, then the tip of the exposed part is welded to the positive terminal plate 4. Reliability of electrical connection is increased and the voltage drop of a battery caused by vibration is prevented.

**(54) NONAQUEOUS BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF**

- (11) 1-120759 (A) (43) 12.5.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-276996 (22) 30.10.1987
 (71) SHARP CORP (72) YOSHIMITSU TAJIMA(1)
 (51) Int. Cl. H01M4/02, H01M4/04, H01M4/64, H01M4/66

PURPOSE: To increase current collecting effect and to simplify a production process by using a positive substrate having a chemical decomposition product of chromium oxide and a chromate film.

CONSTITUTION: To obtain a positive active material 1, chromic acid is partially thermal-decomposed and dissolved in a solution or dispersed in a solution, or highly dispersed together with a conductor and a binder if necessary. The solution obtained is applied to a positive plate 2 made of metal, dried, and thermal-decomposed to form a chromate film on the positive plate 2. By this process, a chromium oxide positive electrode having high capacity and long cycle life is obtained. The active material is firmly bonded to the electrode substrate electrically and mechanically, and the utilization factor of the active material is increased and the capacity is increased.



⑫ Int.Cl.

H 01 M 4/02
4/04
4/64
4/66

識別記号

庁内整理番号

C-8424-5H
A-8424-5H
B-6821-5H
A-6821-5H

⑬ 公開 平成1年(1989)5月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 非水電池及びその製造方法

⑮ 特 願 昭62-276996

⑯ 出 願 昭62(1987)10月30日

⑰ 発 明 者 田 島 善 光 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内
⑱ 発 明 者 毛 利 元 男 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内
⑲ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
⑳ 代 理 人 弁理士 杉山 毅 至 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

非水電池及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 導電性として軽金属イオン、正極としてクロム酸化物を用いた非水電池において、正極基板がクロム酸化物の熱分解生成体とクロメート被覆膜とを具備して成ることを特徴とする非水電池。
2. クロム酸化物の熱分解生成体が導電剤及び結着剤を含有している特許請求の範囲第1項記載の非水電池。
3. 導電性として軽金属イオン、正極としてクロム酸化物を用いた非水電池の製造方法において、正極基板にクロム酸化物の溶解または均一に分散した酸性溶液を塗布し、乾燥固化後に熱分解するとともにクロメート被覆して正極とすることを特徴とする非水電池の製造方法。
4. 酸性溶液は、無水クロム酸が部分的に熱分解した後、溶解または均一に分散したものである

特許請求の範囲第3項記載の非水電池の製造方法。

5. 酸性溶液が導電剤及び結着剤を含有している特許請求の範囲第3項記載の非水電池の製造方法。

6. 無水クロム酸を部分的に熱分解する温度が200℃以上270℃以下であり、酸性溶液の乾燥固化後に熱分解する温度が265℃以上280℃以下である特許請求の範囲第3項記載の非水電池の製造方法。

7. 無水クロム酸を部分的に熱分解する雰囲気は空気、酸素または水蒸気である特許請求の範囲第3項記載の非水電池の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<技術分野>

本発明は、リチウム、ナトリウムなどの軽金属イオンを導電性材料に用いる非水電池及びその製造方法に関するもので、特に正極の改良技術に関する。

<従来技術とその問題点>

従来の非水電池において、一次電池系の正極活

物質としては、二酸化マンガン、フッ化炭素、酸化銅が代表的であり、これらは実用化されるに至っている。他方、二次電池系の正極活物質には、種々の金属酸化物、金属カルコゲン化合物等が提案されているが、放電容量、サイクル寿命等の諸特性について、電池特性を満足し得るものが得られていなかった。なかでも、高電圧、高容量の期待が持たれているクロム酸化物について、精力的な研究が続けられている(Y. Takeda, R. Kanno, Y. Tsuji, and O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc., 131(9), 2006(1984), Y. Takeda, R. Kanno, Y. Oyabe, O. Yamamoto, K. Nobugaya, and F. Kanamaru, J. Power Source, 14, 215(1985).)

しかしながら、従来の正極活物質合成法は高圧雰囲気等の特殊環境下による合成であり、得られた活物質と導電剤や結着剤とを混練した後、スポンジ製ネットなどの集電体に塗布し、熱間圧縮等の方法により成形し、さらに正極板に配設することが必要であり、製造方法が非常に複雑となり、

る。

出発物質である無水クロム酸の部分的な熱分解は、例えば無水クロム酸の融点(約195℃)以上の温度でかつ酸溶性のほとんどない Cr_2O_3 などの低級酸化物の生成する温度以下の温度領域で行なわれる(William B. White and Rustum Roy, Geochim Cosmochim. Acta, 39, 803(1975), A. Simon and Th. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem., 153, 191(1926), O. Glemser, U. Hauschild, and F. Trüpel, Z. Anorg. Allg. Chem., 277, 113(1954).) このとき、高圧雰囲気、常圧、減圧中のいずれの条件で熱分解を行なってもかまわないが、工程の簡便性からみて常圧条件で行なうことが望ましい。

加熱により三酸化クロムの酸素を一部分脱離することで得られる部分的に熱分解したクロム酸化物を、必要に応じて加えられた導電剤や結着剤と共に水などの溶媒に溶解乃至均一に分散させる。この溶液は、一般に水系イオン濃度(pH)が4以下の酸性溶液となる。さらにこの溶液は正極板で

製造工程が複雑で時間がかかるなどの不都合があった。

<発明の目的>

本発明は、放電容量、充放電サイクル寿命等の特性の優れた正極を有する非水電池及びその製造方法を提供することを目的とし、特に正極活物質前駆体を正極板に塗着・焼き付けすると同時に正極活物質の熱分解合成を行なうことで製造工程の簡易化された安価な非水二次電池用電極及びその製造方法の提供を目的とする。

<問題を解決するための手段>

本発明は上述の目的を達成すべくなされたもので、その特徴とするところは、正極活物質として、無水クロム酸を一旦部分的に熱分解し、その後溶液に溶解乃至分散させ、必要に応じて添加された導電剤及び結着剤と共に分散された溶液を正極板である金属集電地上に塗布し、乾燥固化後、熱分解することによってカーボート皮膜を形成することにより正極板に一体化させて得られる高容量でサイクル寿命の優れたクロム酸化物正極を得ることにある。

ある金属集電地上に塗布されるため、溶液中で安定に存在できる有機増粘剤及び有機溶剤が含有されかつ溶液と金属集電地とのぬれ性の向上のために界面活性剤及び塗膜の金属面に対する付着性の改善のために1価金属化合物または8価のクロムイオンを不必要に還元しない2価金属化合物が適時選ばれ、該酸性溶液中に含有されていることが望ましい。

導電剤には、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト等の炭素質粉末材料、ニッケル、チタン等の金属粉末その他が用いられる。これらは、分散性を向上させる目的で界面活性剤によりマイクロカプセル化されていても良い。結着剤には、ポリタトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、タトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂系ディスパージョンなどが結着力増強を要する場合に用いられる。有機溶剤には、酸性溶液中で安定であり、無活性でかつ乾燥固化の時間が短縮できるように適量の

揮発性を有しているものが望ましい。有機増粘剤には、該酸性溶液を厚膜塗布できる程度に十分に粘性にし得るものであり、有機溶剤と相溶しかつ該酸性溶液中で安定なものである必要がある。例として、有機溶剤にN-メチル-2-ピロリドン、有機増粘剤にポリビニルピロリドンが挙げられるがこれ以外にも種々の材料が適用される。界面活性剤は、酸性溶液の施工性、特に金属面への施工性の向上を目的としており、該酸性溶液中で安定でなければならない。この界面活性剤には非イオン性のものが望ましく、さらに任意成分としてリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などの形で得られるアニオン性界面活性剤を溶液中に添加する。また、塗膜の金属面に対する付着性を向上させるために、1価カチオンとしてリチウム、ナトリウム、及びカリウムが好適であり、2価カチオンとして、マグネシウム、ニッケル、バリウム、ストロンチウム等が好適である。

該酸性溶液は、一般に、正極板の金属表面に塗布された後乾燥固化される。塗布する方法として

は、印刷法、はけ塗り法、スプレー法などさまざまあるが、いずれの手段を用いてもかまわない。乾燥固化後熱分解することで、正極活物質は正極板上にクロメート皮膜形成され、一体化されると共に高多孔性を得られる。乾燥固化する方法としては空気露呈または加熱する方法が採られる。熱分解する温度は、放電容量、サイクル寿命等の特性を考慮して285℃以上280℃以下特に270℃から275℃の温度領域で行なわれる。熱分解する温度が285℃以下であるとサイクルによる容量低下が激しく、280℃以上では放電容量が著しく低下することから、該熱分解温度領域以外の温度では非水電池用正極として好ましい結果は得られなかった。熱分解する雰囲気は常圧乃至減圧の酸素雰囲気、空気雰囲気等の条件で行なわれるが、工程の簡便上常圧の空気雰囲気下が望ましい。また、正極板は、電池の外装を兼ねるものであっても良く、ステンレス板、ニッケル板、アルミニウム板、マグネシウム板、鉄板、銅板等あるいはそれらにニッケルメッキ等を施したものを採用

ることができる。

<作 用>

上述の構成で得られる非水電池用電極は、電極板上に電極活物質を厚膜として焼き付けて形成されるため、集電効果の向上、容量の増加、製造工程の簡略化が可能となる。すなわち、非水電池用正極活物質として、熱分解することにより得られるクロム酸化物を電極基板上にクロメート厚膜として直接焼き付け形成することで、容易に電極基板と電極活物質とが電気的及び機械的に強固に接合され、その結果、活物質利用率が向上し、容量の増加を促す。また、本発明の熱分解法で得られるクロム酸化物は、二次粒子が約1μm以下と非常に細かいために、電極活物質の表面積が大きくなる。この点も活物質利用率の向上及び容量の増加に大きく^正寄与している。

<実施例>

第1図は本発明の1実施例の説明に供する非水二次電池の構成図である。

無水クロム酸(CrO₃)をアルミナボートに入れ、

空气中、250℃の温度で熱分解し、無水クロム酸より若干酸素を脱離させたクロム酸化物(以下Cr₂O₃と表す)を得た。このCr₂O₃100重量部に対し、アセチレンブラック10重量部、炭酸リチウム1重量部、N-メチル-2-ピロリドン100重量部、ポリビニルピロリドン50重量部を水400重量部に加え、十分攪拌した後、非イオン性界面活性剤(イオネットT-20C、三洋化成社製)及びアニオン性界面活性剤(カンダットBN、三洋化成社製)をそれぞれ10重量部加えてよく攪拌し分散性を良くした。さらに、超音波振動法により、分散性を高めた後、ポリテトラフルオロエチレン含有量が5重量部となるように、ポリテトラフルオロエチレンジスパーション液D-2(ダイキン工業社製)を添加し、さらに、均一に混合攪拌した。ここで調整した溶液を厚さ50μmのステンレス薄板にはけ塗りし、常温放置により乾燥固化を行なった。このとき、実質的に均一な外観を有する厚さ約200μmの皮膜を得た。さらに空气中270℃の温度で焼き付けす

ると共に、 Cr_2O_3 をさらに熱分解し、高微粒子化されたクロム酸化物を有する正極活物質を正極板と一体成形した形状で得た。

上述の正極を220℃で真空乾燥し、リチウム圧延板(3)を所定寸法に打ち抜き、予めステンレスネット(4)が配設された負極板(4)に圧着したものを負極にし、第1図に示した電池Aを作製した。図中、(1)は正極板(2)に焼き付けられた正極活物質であり、(6)は1M過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネートを含んだポリプロピレン製不織布よりなるセパレータであり、正極及び負極はこのセパレータにより隔てられている。また(7)は正極板と負極板を電気的に絶縁し、さらに電池内部を外界と遮断するため設けられた変成ポリオレフィン樹脂製の接着剤である。第2図に特性曲線Aとして電池Aの1mAの放電電流での放電特性を、第3図に特性曲線Aとして充電電流1mAで充電終了電圧4Vの充電条件と放電電流1mAで放電終了電圧2Vの放電条件で充・放電サイクル条件を規定した場合の放電容量の変化を示した。

得られる正極活物質を用い、実施例1と同様の電池Bを作製した。この電池Bの特性を第2図及び第3図にそれぞれ特性曲線Bで示す。

<発明の効果>

本発明の製造方法で得られる正極活物質は、例えば約200 μm 程度の厚膜に作製でき、しかも高い多孔性を有していることから利用率も向上し、高容量化が可能となる。また、サイクル寿命の優れていることから、薄型非水二次電池用電極として優れた特性を得ることができる。正極合剤を電極板に直接塗布し、クロメート焼き付けすることにより電極との集電効果が高まり、活物質の脱落する心配がなくなることから、従来必要とされていた集電体や、熱間圧縮による成型等が不要となり、製造工程の簡便化された安価な電極となる。

本発明の電極活物質は、二次粒子径が非常に微細(1 μm 以下の径に加工することも可能)であり、BET比表面積が例えば約5 m^2g^{-1} 程度と非常に大きくなることから、①活物質利用率の増加、②充電・放電の繰り返しの際に起こる粒子の膨張・

崩、上記実施例は二次電池について説明したが、本発明は二次電池に限定されるものではない。

<実施例1>

負極に、炭化水素を低圧熱分解して得られる炭素質材料を用い他の構成は実施例1と同様の電池を作製し、電池Bを得た。この電池Bの特性は第2図及び第3図にそれぞれ特性曲線Bで示す如くである。

<実施例2>

負極に、リチウム-アルミニウム合金を用い他の構成は実施例1と同様の電池を作製し電池Cを得た。この電池Cの特性は第2図及び第3図にそれぞれ特性曲線Cで示す如くである。

<比較例>

無水クロム酸(CrO_3)をアルミナポートに入れ、250℃の温度で熱分解して得られるクロム酸化物100重量部に対し、アセチレンブラック10重量部、さらにポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末5重量部を加え、よく混練した後ステンレス製ネットに加熱圧着することにより成形して

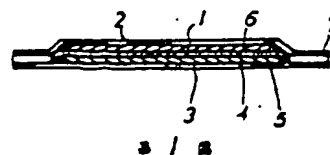
収縮の結果として誘起される電極のひずみ”が緩和され、活物質の脱落や剝離が防止されること等、電極特性に良好な結果を与えるものと考えられる。また、X線回折法では、従来結晶でみられるような特徴的な回折ピークがみられなく、このことも電極特性に良好な結果を与えているものと考えられる。

以上、本発明により、微粒子化された活物質を正極板に直接クロメート焼き付けすることにより、特性の優れた電池を、簡便な製造工程で、しかも安価に提供できることから、その工業的価値は極めて高い。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の1実施例の説明に供する非水電池の断面図、第2図及び第3図は、本発明の1実施例により得られる電極を用いて作製した電池A~Cと、比較例に示した従来方法により得られる電極を用いて作製した電池Dとの特性比較図であり、第2図は放電特性、第3図はサイクル特性を示す。

- | | |
|---------------|--------------|
| (1) -- 正極活物質 | (2) -- 正極板 |
| (3) -- 負極活物質 | (4) -- 負極板 |
| (5) -- 負極集電体 | (6) -- セパレータ |
| (7) -- 絶縁性接着剤 | |



代理人 弁理士 杉 山 毅 至 (他1名)

